



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

JC836 U.S. PTO

09/645554



Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr.    Patent application No.    Demande de brevet n°

99116930.1

Der Präsident des Europäischen Patentamts:  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

I.L.C. HATTEN-HECKMAN

DEN HAAG, DEN  
THE HAGUE,  
LA HAYE, LE

13/06/00





Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

**Blatt 2 der Bescheinigung**  
**Sheet 2 of the certificate**  
**Page 2 de l'attestation**

Anmeldung Nr.:  
Application no.:  
Demande n°: 99116930.1

Anmeldetag:  
Date of filing: 27/08/99  
Date de dépôt:

Anmelder:  
Applicant(s):  
Demandeur(s):  
Degussa-Hüls Aktiengesellschaft  
60287 Frankfurt am Main  
GERMANY

Bezeichnung der Erfindung:  
Title of the invention:  
Titre de l'invention:

Furnaceruss, Verfahren zu seiner Herstellung und seiner Verwendung

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:  
State:  
Pays:

Tag:  
Date:  
Date:

Aktenzeichen:  
File no.  
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:  
International Patent classification:  
Classification internationale des brevets:

C09C1/50, H01M4/62

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:  
Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE  
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:  
Remarks:  
Remarques:



## Furnaceruß, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

5

Die Erfindung betrifft einen Furnaceruß, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung.

In einem Furnaceruß-Reaktor kann durch Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen Furnaceruße hergestellt werden, wie aus

10 Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 14, Seite 637-640 (1977) bekannt ist. In dem Furnaceruß-Reaktor wird durch Verbrennung eines Brenngases oder eines flüssigen Brennstoffes mit Luft eine Zone mit hoher Energiedichte erzeugt und darin der Rußrohstoff eingedüst.

15 Bei Temperaturen zwischen 1200°C-1900°C wird der Rußrohstoff pyrolysiert. Die Rußstruktur läßt sich durch die Anwesenheit von Alkali- oder Erdalkalitionen bei der Rußbildung beeinflussen, deshalb werden häufig derartige Additive als wäßrige Lösungen dem Rußrohstoff zugesetzt.

20 Die Reaktion wird durch Eindüsen von Wasser abgebrochen (Quenchen) und der Ruß mit Abscheidern beziehungsweise Filtern vom Abgas getrennt. Der so erhaltene Ruß wird auf Grund seiner geringen Schüttdichte noch granuliert. Dies kann in einer Perlmaschine unter Zusatz von Wasser, dem

25 geringe Mengen eines Perlhilfsmittels zugemischt werden können, erfolgen.

Bei gleichzeitiger Verwendung von Rußöl und gasförmigen Kohlenwasserstoffen, wie zum Beispiel Methan, als Rußrohstoff, können die gasförmigen Kohlenwasserstoffe getrennt

30 vom Rußöl über einen eigenen Satz von Gaslanzen in den Strom des heißen Abgases injiziert werden.

Wird das Rußöl auf zwei verschiedene Injektionsstellen, die längs der Reaktorachse gegeneinander versetzt sind,

aufgeteilt, so ist an der ersten stromaufwärts liegenden Stelle die in dem Brennkammer-Abgas noch enthaltene Restsauerstoffmenge relativ zum eingesprühten Rußöl im Überschuß vorhanden. Die Rußbildung findet also an dieser Stelle bei höherer Temperatur statt als im Vergleich zu nachfolgenden Rußinjektionsstellen, das heißt an der ersten Injektionsstelle bilden sich stets feinteiligere Ruße mit höherer spezifischer Oberfläche als an einer nachfolgenden Injektionsstelle. Jede weitere Injektion von Rußölen führt zu weiteren Temperaturabsenkungen und zu Rußen mit größeren Primärteilchen. Solcher Art hergestellte Ruße weisen also eine Verbreiterung der Aggregatgrößen-Verteilungskurve auf und zeigen nach Einarbeitung in Gummi ein anderes Verhalten als Ruße mit einem sehr engen monomodalen Aggregatgrößen-spektrum. Die breitere Aggregatgrößen-Verteilungskurve führt zu einem geringeren Verlustfaktor der Gummimischung, das heißt zu einer geringeren Hysterese, weshalb man auch von low hysteresis Rußen spricht. Ruße dieser Art, beziehungsweise Verfahren zu ihrer Herstellung, werden in den Patenten EP 0 315 442 und EP 0 519 988 beschrieben.

Aus der DE 19521565 sind Furnaceruße mit CTAB-Werten zwischen 80 und 180 m<sup>2</sup>/g und 24M4-DBP Absorption zwischen 80 und 140 ml/100g bekannt, für die bei Einarbeitung in eine SSBR/BR-Gummimischung ein  $\tan\delta_0/\tan\delta_{60}$ -Verhältnis von  $\tan\delta_0/\tan\delta_{60} > 2,76 - 6,7 \times 10^{-3} \times \text{CTAB}$  und der  $\tan\delta_{60}$ -Wert stets niedriger ist als der Wert für ASTM-Ruße mit gleicher CTAB-Oberfläche und 24M4-DBP Absorption, gilt. Bei diesem Verfahren wird der Brennstoff, zur Bildung von Keimen, mit einer rußenden Flamme verbrannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Ruß herzustellen, der eine höhere Aktivität in der Anwendung als Trägermaterial für Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen besitzt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Furnaceruß, dadurch gekennzeichnet, daß er einen H-Gehalt von größer 4000 ppm, bestimmt durch CHN-Analytik, und einen

Peakintegralverhältnis, bestimmt durch inelastische

- 5 Neutronenstreuung (INS), von nicht-konjugierten H-Atomen ( $1250-2000\text{ cm}^{-1}$ ) zu aromatischen und graphitischen H-Atomen ( $1000-1250\text{ cm}^{-1}$  und  $750-1000\text{ cm}^{-1}$ ) von kleiner 1,22 besitzt.

Der H-Gehalt kann größer 4200 ppm, vorzugsweise größer 4400 ppm, sein. Das Peakintegralverhältnis von nicht-

- 10 konjugierten H-Atomen ( $1250-2000\text{ cm}^{-1}$ ) zu aromatischen und graphitischen H-Atomen ( $1000-1250\text{ cm}^{-1}$  und  $750-1000\text{ cm}^{-1}$ ) kann kleiner 1,20 sein.

Die CTAB-Oberfläche kann von 20 bis 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise von 20 bis 70  $\text{m}^2/\text{g}$ , betragen. Die DBP-Zahl kann von 40 bis

- 15 160 ml/100g, vorzugsweise 100 bis 140 ml/100g, betragen.

Der sehr hohe Wasserstoffgehalt ist ein Hinweis auf ein starke Störung des Kohlenstoffgitters durch erhöhte Zahl an Kristallitkanten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Furnacerußes in einem Rußreaktor, welcher längs der Reaktorachse eine

Verbrennungszone, eine Reaktionszone und eine Abbruchzone enthält, durch Erzeugen eines Stromes heißen Abgases in der Verbrennungszone durch vollständiges Verbrennen eines

- 25 Brennstoffes in einem Sauerstoff enthaltenden Gas und Leiten des Abgases von der Verbrennungszone durch die Reaktionszone in die Abbruchzone, Einmischen eines Rußrohstoffes in das heiße Abgas in der Reaktionszone und Abstoppen der Rußbildung in der Abbruchzone durch

- 30 Einsprühen von Wasser, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß ein flüssiger und gasförmiger Rußrohstoff an derselben Stelle eingedüst werden.

Der flüssige Rußrohstoff kann durch Druck, Dampf, Preßluft oder den gasförmigen Rußrohstoff zerstäubt werden.

Flüssige Kohlenwasserstoffe verbrennen langsamer als gasförmige, da sie zuerst in die Gasform überführt, das  
5 heißt verdampft werden müssen. Hierdurch befinden sich im Ruß Anteile, die aus dem Gas gebildet werden und solche die aus der Flüssigkeit gebildet werden.

Als Meßzahl zur Kennzeichnung des Luftüberschusses wird häufig der sogenannte K-Faktor verwendet. Es handelt sich  
10 bei dem K-Faktor um das Verhältnis der für eine stöchiometrische Verbrennung des Brennstoffes benötigten Luftmenge zu der tatsächlich der Verbrennung zugeführten Luftmenge. Ein K-Faktor von 1 bedeutet also eine stöchiometrische Verbrennung. Bei Luftüberschuß ist der K-Faktor kleiner 1.  
15 Dabei können wie bei bekannten Rußen K-Faktoren zwischen 0,3 und 0,9 angewendet werden. Bevorzugt wird mit K-Faktoren zwischen 0,6 und 0,7 gearbeitet.

Als flüssiger Rußrohstoff können flüssige aliphatische oder aromatische, gesättigte oder ungesättigte  
20 Kohlenwasserstoffe oder Mischungen hiervon, Destillate aus dem Steinkohlenteer oder Rückstandsöle, die beim katalytischen Cracken von Erdölfraktionen beziehungsweise bei der Olefinherstellung durch Cracken von Naphtha oder Gasöl entstehen, eingesetzt werden.

25 Als gasförmiger Rußrohstoff können gasförmige aliphatische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Mischungen hiervon oder Erdgas eingesetzt werden.

Das beschriebene Verfahren ist nicht auf eine bestimmte Reaktorgeometrie beschränkt. Es kann vielmehr auf  
30 verschiedene Reaktortypen und Reaktorgrößen angepaßt werden.

Als Rußrohstoff-Zerstäuber können sowohl reine Druckzerstäuber (Einstoffzerstäuber) als auch



Zweistoffzerstäuber mit innerer oder äußerer Mischung eingesetzt werden, wobei als Zerstäubungsmedium der gasförmige Rußrohstoff verwendet werden kann. Die vorstehend beschriebene Kombination eines flüssigen mit  
5 einem gasförmigen Rußrohstoff kann also zum Beispiel durch Verwendung des gasförmigen Rußrohstoffs als Zerstäubungsmedium für den flüssigen Rußrohstoff realisiert werden.

Bevorzugt können zur Zerstäubung von flüssigem Rußrohstoff Zweistoffzerstäuber eingesetzt. Während bei Einstoff-  
10 zerstäubern eine Änderung des Durchsatzes auch zu einer Änderung der Tröpfchengröße führen kann, kann die Tröpfchengröße bei Zweistoffzerstäubern weitgehend unabhängig vom Durchsatz beeinflußt werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die gesamte  
15 Palette der industriellen Furnaceruße hergestellt werden. Dem Fachmann sind die hierfür notwendigen Maßnahmen wie zum Beispiel die Einstellung der Verweilzeit in der Reaktionszone und die Zugabe von Additiven zur Beeinflussung der Rußstruktur bekannt.

## 20 Beispiele

In den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen werden erfindungsgemäße Furnaceruße hergestellt und ihre Verwendung als Trägermaterial für Elektrokatalysatoren beschrieben. Dabei werden die elektrochemischen  
25 Leistungsdaten in einer Brennstoffzelle als Kriterium für die Beurteilung der Furnaceruße verwendet.

### **Herstellung des Rußes B1:**

Es wird ein erfindungsgemäßer Ruß in dem in Figur 1 dargestellten Rußreaktor 1 hergestellt. Dieser Rußreaktor 1  
30 besitzt eine Brennkammer 2. Das Öl und Gas wird über die axiale Lanze 3 in die Brennkammer eingeführt. Die Lanze

kann zur Optimierung der Rußbildung in axialer Richtung verschoben werden.

Die Brennkammer läuft auf die Engstelle 4 zu. Nach Durchqueren der Engstelle expandiert das

5 Reaktionsgasgemisch in die Reaktionskammer 5.

Die Lanze weist an ihrem Kopf geeignete Sprühdüsen auf (Figur 2).

Die für das erfindungsgemäße Verfahren wichtige Verbrennungszone, Reaktionszone und Abbruchzone können  
10 nicht scharf voneinander getrennt werden. Ihre axiale Ausdehnung hängt von der jeweiligen Positionierung der Lanzen und der Quenchwasser-Lanze 6 ab.

Die Abmessungen des verwendeten Reaktors sind der folgenden Aufstellung zu entnehmen:

15	Größter Durchmesser der Brennkammer:	696 mm
	Länge der Brennkammer bis Engstelle:	630 mm
	Durchmesser der Engstelle:	140 mm
	Länge der Engstelle:	230 mm
	Durchmesser der Reaktionskammer:	802 mm
20	Position der Öllanzen <sup>1)</sup>	+ 160 mm
	Position der Quenchwasserlanzen <sup>1)</sup>	2060 mm
	<sup>1)</sup> gemessen vom Nullpunkt (Beginn Engstelle)	

Die Reaktorparameter für die Herstellung des erfindungsgemäßen Rußes sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

990090 RS

7

Reaktorparameter Parameter	Ruß	
	Einheit	B1
Verbrennungsluft	Nm <sup>3</sup> /h	1500
Temperatur der Verbrennungsluft	°C	550
Σ Erdgas	Nm <sup>3</sup> /h	156
k-Faktor (gesamt)		0,70
Rußöl, axial	kg/h	670
Rußöl-Stellung	mm	+16
Zerstäuberdruck	kg/h	100
Additiv (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Lösung)	l/h x g/l	5,0 x 3,0
Additiv Position		axial
Reaktorausgang	°C	749
Quenchposition	mm	9/8810

#### Charakterisierung des Rußes B1:

Die Wasserstoffgehalte der Ruße wird durch CHN-Elementanalytik (LECO RH-404-Analysator mit

- 5 Wärmeleitfähigkeitsdetektor) bestimmt. Die Methode der inelastischen Neutronenstreuung (INS) ist in der Literatur beschrieben (P. Albers, G. Prescher, K. Seibold, D. K. Ross and F. Fillaux, *Inelastic Neutron Scattering Study Of Proton Dynamics In Carbon Blacks*, Carbon 34 (1996) 903 und
- 10 P. Albers, K. Seibold, G. Prescher, B. Freund, S. F. Parker, J. Tomkinson, D. K. Ross, F. Fillaux, *Neutron Spectroscopic Investigations On Different Grades Of Modified Furnace Blacks And Gas Blacks*, Carbon 37 (1999) 437).
- 15 Die Methode INS (beziehungsweise IINS - Inelastische, inkohärente Neutronenstreuung) bietet einige recht einmalige Vorteile für die noch intensivere Charakterisierung von Rußen und Aktivkohlen.

990090 RS

8

Ergänzend zur bewährten elementaranalytischen Quantifizierung des H-Gehaltes, erlaubt es die INS-Methode den zum Teil recht geringen Wasserstoffanteil in graphitisierten Rußen (ca. 100-250 ppm), Rußen (ca. 2000-  
5 4000 ppm in Furnacerußen) und in Aktivkohlen (ca. 5000-12000 ppm in typischen Katalysatorträgern) detaillierter hinsichtlich seiner Bindungszustände aufzuschlüsseln.

In der folgenden Tabelle sind die mittels CHN-Analytik (LECO RH-404-Analysator mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor)  
10 bestimmten Werte des Gesamtwasserstoffgehaltes der Ruße aufgeführt. Zudem sind die Spektrenintegrale angegeben, die folgendermaßen bestimmt werden: Integration der Bereiche eines INS-Spektrums von 750-1000  $\text{cm}^{-1}$  (A), 1000-1250  $\text{cm}^{-1}$  (B) und 1250-2000  $\text{cm}^{-1}$  (C). Die aromatischen und  
15 graphitischen H-Atome werden durch die Summe aus dem Peakintegral A und B gebildet.

Die Ruße werden ohne weitere Vorbehandlung in speziell entwickelte Al-Küvetten (Al der Reinheit 99,5%, Küvettenwandstärke 0,35 mm, Küvetten-Durchmesser 2,5 cm) gefüllt.  
20 Diese werden hermetisch verschlossen (Flanschdichtung aus Kalrez O-Ring).

990090 RS

9

Ruß	H-Gehalt [ppm] durch CHN-Element- analytik	Peakintegral durch INS-Messungen			Verhältnis C/(A+B)
		A	B	C	
		750-1000cm <sup>-1</sup> out of plane C-H- Deformations- schwingung	1000-1250cm <sup>-1</sup> in plane C-H- Deformations- schwingung	1250-2000cm <sup>-1</sup> C-H- Deformations- schwingung nicht konjugierter Bestandteile	nicht- konjugierte H-Atome zu aromatischen und graphitischen H-Atomen
B1	4580 ± 300	107 ± 1	99 ± 1	241 ± 3	1,17
N 234	3853	23,2 ± 1	21,4 ± 1	55 ± 3	1,23
EB 111 DE 19521565	4189	27,4 ± 1	26,1 ± 1	68 ± 3	1,27
Vulcan XC-72 Furnace- ruß	2030 ± 200	69 ± 1	63 ± 1	176 ± 3	1,33

B1 zeigt somit relativ zu den anderen Rußen quantitativ mehr Wasserstoff, jedoch ist sein Verhältnis von  $sp^3/sp^2$ -H erniedrigt, das heißt der Mehranteil an Wasserstoff ist insbesondere aromatisch/graphitisch gebunden. Es handelt sich um C-H-Protonen an mit Wasserstoff abgesättigten Abbruchkanten und Fehlstellen und damit um ein im Mittel stärker gestörte Oberfläche. Trotzdem weist der Ruß B1 absolut betrachtet gleichzeitig auch den höchsten Anteil

990090 RS

10

gestörter, nicht-konjugierter Bestandteile auf, ohne daß hingegen - relativ betrachtet - sein  $sp^3/sp^2$ -Charakter drastisch in Richtung  $sp^3$  verändert wäre.

Das Oberflächenverhältnis der spezifischen Oberflächen BET-  
5 Adsorption durch CTAB (Cetylammoniumbromid) Adsorption wird gemäß der Norm DIN 66 132 bestimmt.

Ruß	CTAB- Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	BET- Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	BET:CTAB- Oberflächen- verhältnis
B1	30	30	1

### Beispiel 1

20,1 g Ruß B1 (Feuchte 0,5 Gew.-%) werden in 2000 ml voll  
10 entsalztem Wasser suspendiert. Nach Erhitzen auf 90 °C und Einstellen des pH-Wertes auf 9 mit Natriumhydrogencarbonat werden 5 g Platin in Form von Hexachloroplatin(IV)säure-Lösung (25 Gew.-% Pt) hinzugefügt, die Suspension erneut auf pH 9 eingestellt, mit 6,8 ml Formaldehydlösung (37  
15 Gew.-%) reduziert, nach Filtration mit 2000 ml voll entsalztem Wasser gewaschen und bei 80 °C in Vakuum 16 h getrocknet. Der so erhaltene Elektrokatalysator weist einen Platingehalt von 20 Gew.-% auf.

### Vergleichsbeispiel 1

20 In Analogie zu Beispiel 1 werden 20,0 g Vulcan XC-72 R (bezogen auf Trockengewicht) der Firma Cabot in 2000 ml

990090 RS

11

voll entsalztem Wasser suspendiert. Die Herstellung des Elektrokatalysators erfolgt in derselben Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben. Man erhält nach Trocknung im Vakuum einen Elektrokatalysator, der einen Platin-Gehalt von 20 Gew.-% aufweist.

### Beispiel 2

Zu einer Suspension von 80,4 g Ruß B1 (Feuchte 0,5 Gew.-%) in 2000 ml vollentsalztem Wasser gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 52,7 g Hexachloroplatin (IV) säure (25 Gew.-% Pt) und 48,4 g Ruthenium (III) chloridlösung (14 Gew.-% Ru) in 200 ml deionisiertem Wasser. Man erwärmt auf 80 °C und stellt mit Natronlauge einen pH-Wert von 8,5 ein. Nach Zugabe von 27,2 ml einer Formaldehydlösung (37 Gew.-%) wird abfiltriert, mit 2000 ml voll entsalztem Wasser nachgewaschen und der feuchte Filterkuchen bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält einen Elektrokatalysator, der 13,2 Gew.-% Platin und 6,8 Gew.-% Ruthenium enthält.

### Vergleichsbeispiel 2

In Analogie zu Beispiel 2 wird unter Verwendung von 81,1 g Vulcan XC-72 R (Feuchte 1,39 Gew.-% als Katalysatorträger ein Platin-Ruthenium-Katalysator erhalten, der 13,2 Gew.-% Pt und 6,8 Gew.-% Ru enthält.

Die Synthese von Vergleichsbeispiel 2 ist in DE 197 21 437 unter Beispiel 1 beschrieben.

Die Elektrokatalysatoren werden für die elektrochemische Charakterisierung zu einer Membran-Elektroden-Einheit

990090 RS

12

- (MEA = membrane electrode assembly) verarbeitet. Der erfindungsgemäße Elektrokatalysator gemäß Beispiel 1 sowie der Elektrokatalysator gemäß Vergleichsbeispiel 1 werden als Kathodenkatalysatoren in Wasserstoff / Luft und
- 5 Wasserstoff /-Sauerstoffbetrieb charakterisiert. Der erfindungsgemäße Elektrokatalysator gemäß Beispiel 2 sowie der Elektrokatalysator gemäß Vergleichsbeispiel 2 werden als CO-tolerante Anodenkatalysatoren im Reformat / Sauerstoffbetrieb getestet.
- 10 Die Kathoden- und Anoden-Katalysatoren werden gemäß Beispiel 1 der in US 5 861 222 beschriebenen Verfahrens auf eine ionenleitfähige Membran (Nafion 115) aufgebracht. Die so beschichtete Membran wird zwischen zwei leitfähig hydrophobierte Kohlepapiere (Firma TORAY, TGC 90) gelegt.
- 15 Die Belegung der Kathoden- und Anodenseite beträgt jeweils 0,25 mg Platin/cm<sup>2</sup>. Die so erhaltene Membran-Elektroden-Einheit (MEA) wird in einer PEM-Einzelzelle (Druckloser Betrieb, Temperatur 80°C) vermessen, wobei eine Stromdichte von 0,4 A/cm<sup>2</sup> eingestellt wird.
- 20 Zur elektrochemischen Testung der Kathoden-Katalysatoren werden beide Seiten der Membran mit einer Paste eines unter Beispiel 1 beziehungsweise Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Platinkatalysators beschichtet.

Als Brenngas auf der Kathode wird Sauerstoff

25 beziehungsweise Luft, auf der Anode Wasserstoff verwendet.



990090 RS

13

Katalysator	Zell-Leistung bei 400 mA/cm <sup>2</sup> [mV]		Zell-Leistung bei 500 mA/cm <sup>2</sup> [mV]	
	O <sub>2</sub>	Luft	O <sub>2</sub>	Luft
Beispiel 1	687	606	649	545
Vergleichs- beispiel 1	630	518	576	429

Die Herstellung einer Membran-Elektrodeneinheit zur Testung des Anoden-Katalysators erfolgt in völliger Analogie zu dem für die Kathoden-Katalysatoren beschriebenen Verfahren gemäß US 5 861 222.

Dabei wird als Anoden-Katalysator ein nach Beispiel 2 beziehungsweise Vergleichsbeispiel 2 hergestellter geträgerter Pt-Ru-Katalysator verwendet. Auf der Kathodenseite wird in beiden Membran-Elektrodeneinheiten ein nach Vergleichsbeispiel 1 hergestellter Platinkatalysator verwendet.

Die Messung erfolgt in einer PEM-Einzelzelle (Druckbetrieb, bei 3 bar Temperatur 75°C), wobei eine Stromdichte von 0,5 A/cm<sup>2</sup> eingestellt wird.

990090 RS

14

Die Zellspannung  $U$  im Wasserstoff/Sauerstoff-Betrieb (ohne Zudosierung von Reformat und/oder CO auf der Anodenseite) gilt als Maß für die Katalysatoraktivität.

Der Spannungsabfall  $\Delta U$ , der nach der Zudosierung von 100 ppm CO zum Brenngas auftritt, wird als Maß für die CO-Toleranz des Katalysators herangezogen.

Folgende Brenngaszusammensetzung im Reformat / CO-Betrieb wird verwendet: 58 Vol.-%  $H_2$ ; 15 Vol.-%  $N_2$ , 24 Vol.-%  $CO_2$ , 3 Vol.-% Luft ("Airbleed").

Katalysator	$H_2/O_2$ -Betrieb: Zell-Leistung bei 500 mA/cm <sup>2</sup> [mV]	Reformat/ $O_2$ - Betrieb: Zell- Leistung bei 500 mA/cm <sup>2</sup> [mV]	$\Delta U$ CO-induzierter Spannungs- abfall [mV]
Beispiel 2	715	661	- 54
Vergleichs- beispiel 2	686	620	- 66

10

Die Zell-Leistung ist für die Beispiele 1 und 2 deutlich erhöht gegenüber den jeweiligen Vergleichsbeispielen.

990090 RS

15

## Patentansprüche

EPO - Munich  
22

27. Aug. 1999

1. Furnaceruß,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß er einen H-Gehalt von größer 4000 ppm, bestimmt  
5 durch CHN-Analytik, und ein Peakintegralverhältnis,  
bestimmt durch inelastische Neutronenstreuung (INS),  
von nicht-konjugierten H-Atomen ( $1250-2000\text{ cm}^{-1}$ ) zu  
aromatischen und graphitischen H-Atomen ( $1000-1250\text{ cm}^{-1}$   
und  $750-1000\text{ cm}^{-1}$ ) kleiner 1,22 besitzt.
- 10 2. Verfahren zur Herstellung von Furnaceruß nach Anspruch  
1 in einem Rußreaktor, welcher längs der Reaktorachse  
eine Verbrennungszone, eine Reaktionszone und eine  
Abbruchzone enthält, durch Erzeugen eines Stromes  
15 heißen Abgases in der Verbrennungszone durch  
vollständiges Verbrennen eines Brennstoffes in einem  
Sauerstoff enthaltenden Gas und Leiten des Abgases von  
der Verbrennungszone durch die Reaktionszone in die  
Abbruchzone, Einmischen eines Rußrohstoffes in das  
20 heiße Abgas in der Reaktionszone und Abstoppen der  
Rußbildung in der Abbruchzone durch Einsprühen von  
Wasser,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß ein flüssiger und gasförmiger Rußrohstoff an  
derselben Stelle eingedüst werden.
- 25 3. Verwendung des Furnaceruß nach Anspruch 1 für die  
Herstellung von Elektrokatalysatoren.

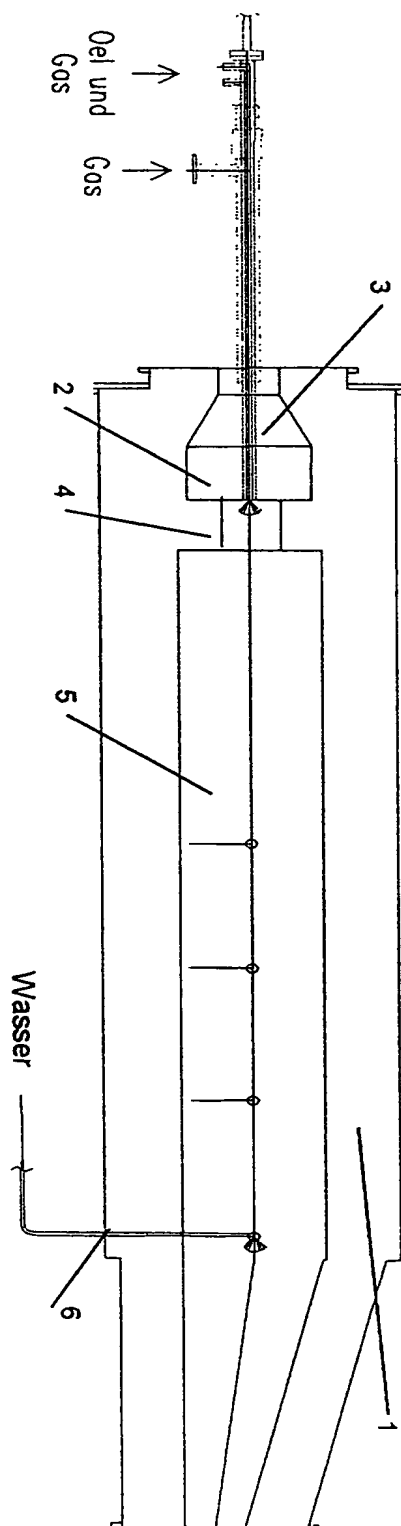
•  
•  
•  
•

•  
•  
•  
•

EPO - Munich

22

27. Aug. 1999



Figur 1

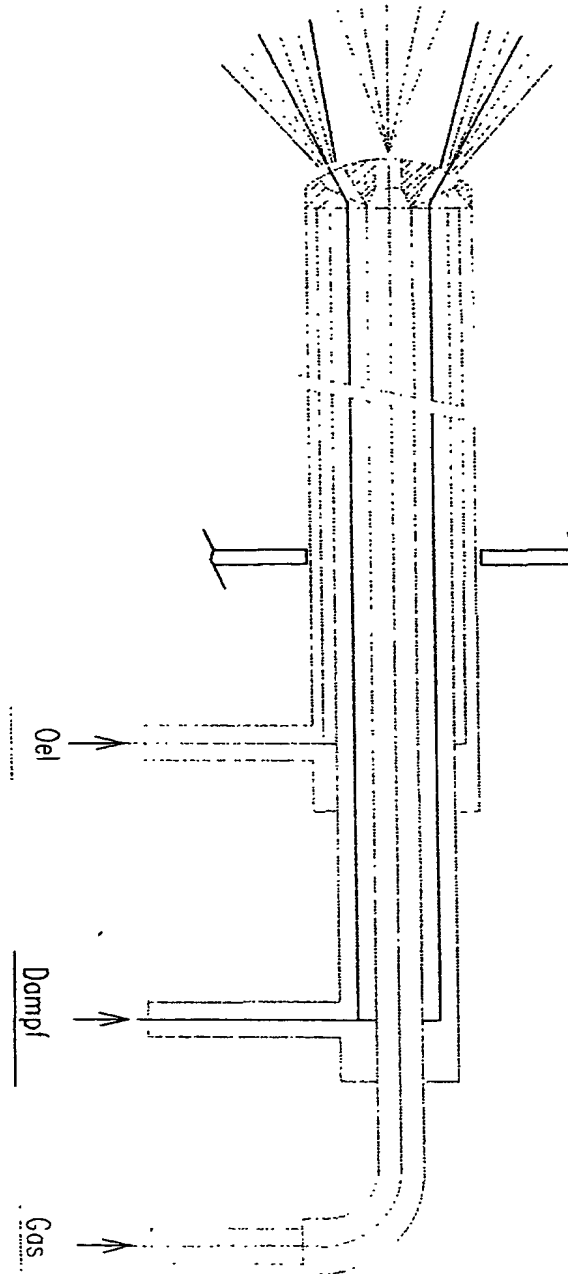


Figure 2

990090 RS

16

EPO - Munich  
22

27. Aug. 1999

### Zusammenfassung

#### Furnaceruße, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

5

- Furnaceruß, der ein H-Gehalt von größer 4000 ppm und ein
- Peakintegralverhältnis von nicht-konjugierten H-Atomen
- (1250-2000  $\text{cm}^{-1}$ ) zu aromatischen und graphitischen H-Atomen
- 10 (1000-1250  $\text{cm}^{-1}$  und 750-1000  $\text{cm}^{-1}$ ) von kleiner 1,22 besitzt.

Er wird hergestellt, in dem bei einem Furnaceruß-Verfahren der flüssige und der gasförmige Rußrohstoff an derselben Stelle eingedüst werden.

- Der Furnaceruß kann zur Herstellung von
- 15 Elektrokatalysatoren eingesetzt werden.

...

...